

DOI: 10.11766/trxb202309150379

赵文瑞, 孔群芳, 张文娟, 胡程凯, 林雨欣, 陶炳娇, 王国鑫, 彭可睿, 王聪, 赵宽. 骨粉生物质炭对酸性土壤的改良作用[J]. 土壤学报, 2024, 61 (5): 1299–1309.

ZHAO Wenrui, KONG Qunfang, ZHANG Wenjuan, HU Chengkai, LIN Yuxin, TAO Bingjiao, WANG Guoxing, Peng Kerui, WANG Cong, ZHAO Kuan. Alleviating Effects of Bone Meal Biochars on Acidic Soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2024, 61 (5): 1299–1309.

骨粉生物质炭对酸性土壤的改良作用*

赵文瑞^{1, 2}, 孔群芳³, 张文娟¹, 胡程凯¹, 林雨欣¹, 陶炳娇¹, 王国鑫²,
彭可睿², 王 聪², 赵 宽^{1, 2†}

(1. 安庆师范大学资源环境学院, 安徽省耕地质量智慧监测与地力提升重点实验室, 安徽安庆 246133; 2. 安庆师范大学资源环境学院, 皖江流域水环境保护与污染控制安徽省教育厅重点实验室, 安徽安庆 246133; 3. 安庆师范大学生命科学学院, 安徽省皖西南生物多样性研究与生态保护重点实验室, 安徽安庆 246133)

摘 要: 以猪、鸡、牛和羊骨为原材料厌氧热解制备成生物质炭(骨炭)作为改良剂, 探究骨炭最佳制备条件及其对酸性土壤改良效果, 并从土壤固相和液相二个角度探究骨炭对酸性土壤铝(AI)形态的影响。结果表明: 高温厌氧热解制备的骨炭富含 CaO、CaCO₃ 和 Ca₅(PO₄)₃(OH), 同时含有 NaO、MgO 等碱性物质及-OH 等多种官能团。但骨炭碱含量受热解温度影响较大, 鸡骨和牛骨在 800℃、猪骨和羊骨在 900℃时其炭碱含量接近峰值并保持稳定, 约为生石灰的 90%, 是最佳制备温度。此温度下制备的四种骨炭均可有效地提高 pH<6.0 的酸性红黏土、红砂土和砖红壤 pH。骨炭中的碱性物质主要以 H⁺缓冲剂的形式存在, 从而导致其提高土壤 pH 的幅度与初始土壤 pH 成反比。pH=4.40 的红黏土中添加 5 g·kg⁻¹ 猪、鸡、羊和牛骨炭后土壤溶液 AI 浓度分别较对照降低 33%、34%、47%和 41%, 固相有机结合态 AI 含量无显著变化 ($P>0.05$)。骨炭增加了酸性土壤阳离子交换量, 并通过促进活性 AI 向土壤固相吸附态羟基 AI 和更稳定态 AI 转化从而降低土壤溶液 AI 及交换态 AI 含量。骨炭富含植物生长所需营养元素, 具备无机和有机改良剂的双重特性, 是可替代传统石灰作为酸性农田土壤改良剂的优质材料。

关键词: 动物骨炭; 热解温度; 酸性土壤; 铝毒害; 土壤铝形态

中图分类号: X53 文献标志码: A

Alleviating Effects of Bone Meal Biochars on Acidic Soil

ZHAO Wenrui^{1, 2}, KONG Qunfang³, ZHANG Wenjuan¹, HU Chengkai¹, LIN Yuxin¹, TAO Bingjiao¹, WANG Guoxing²,
Peng Kerui², WANG Cong², ZHAO Kuan^{1, 2†}

(1. Key Laboratory of Intelligent Quality Monitoring and Soil Fertility Improvement for Farmland, College of Resources and Environment, Anqing Normal University, Anqing, Anhui 246133, China; 2. Anhui Provincial Key Laboratory of Water Environmental Protection and Pollution Control in Wanjiang Basin, College of Resources and Environment, Anqing Normal University, Anqing, Anhui 246133, China;

* 安徽省高校自然科学研究项目(KJ2021A0654)和安徽省高校自然科学研究重点项目(2023AH050486)资助 Supported by the Natural Science Research Project of Anhui Province University, China (No. KJ2021A0654) and the Natural Science Research Key Project of Anhui Province University, China (No. 2023AH050486)

† 通讯作者 Corresponding author, Email: zhaokuan@aqnu.edu.cn.

作者简介: 赵文瑞(1991—), 男, 陕西扶风人, 博士研究生, 讲师, 研究方向为土壤退化与污染防治。E-mail: wrzhao@aqnu.edu.cn.

收稿日期: 2023-09-15; 收到修改稿日期: 2024-01-29; 网络首发日期(www.cnki.net): 2024-03-19

3. Anhui Key Laboratory of Biodiversity Research and Ecological Protection in Southwest Anhui Province, College of Life Science, Anqing Normal University, Anqing, Anhui 246133, China)

Abstract: 【Objective】 The purpose of this study was to explore the optimum preparation conditions of bone biochars, their improvement effects on acid soil, and the influence on Al forms from the perspective of soil solid phase and liquid phase. 【Method】 The anaerobic pyrolysis of pig, chicken, ox, and sheep bone meals were used as raw materials to produce biochars(bone biochars)as ameliorants and three typical acid soils were used. 【Result】 The results showed that the bone biochars prepared by high-temperature anaerobic pyrolysis were rich in CaO, CaCO₃, and Ca₅(PO₄)₃(OH), contained alkaline substances such as NaO and MgO and characterized by many functional groups including -OH. Nevertheless, the alkali content of bone biochar was greatly affected by the pyrolysis temperature. The alkali content was close to the peak value and remained stable at 800 °C for chicken and cow bones, and the same at 900 °C for pig and sheep bones. Interestingly, the alkali content of these bone biochars was about 90% of the quicklime, which is the best preparation temperature. Also, the biochars effectively increased the pH of acidic red soils from Anhui, Jiangxi, and Guangdong with an original pH of lower than 6. The alkaline substances in bone biochars mainly existed in the form of H⁺ buffers and the magnitude of the increase in soil pH was inversely proportional to the initial soil pH. After adding 5 g·kg⁻¹ pig, chicken, sheep, and ox bone biochars to the red soils with pH = 4.40, the Al concentration in soil solution decreased by 33%, 34%, 47%, and 41%, respectively, compared with the control, and the content of organically bound Al in solid phase had no significant change($P > 0.05$). Bone biochars increased the cation exchange capacity of acidic soil and reduced the content of soil solution Al and exchange Al by promoting the conversion of active Al to adsorbed hydroxyl Al and more stable Al in the soil solid phase. 【Conclusion】 Bone biochars are rich in nutrients required for plant growth, has the dual characteristics of inorganic and organic amendments, and are high-quality materials that can replace traditional lime as soil amendments for acidic farmlands.

Key words: Animal bone meal biochars; Pyrolysis temperature; Acid soil; Aluminum toxicity; Soil aluminum species

土壤酸化限制了作物产量的增加和农业生产的可持续性发展。在酸性土壤的所有问题中,铝(Al)毒害是限制植物生长的核心因素^[1-2]。据报道,我国大约有 2.04 亿 hm² 的酸性土壤,约占耕地面积的 22.7%,并且近些年由于人为活动的影响,导致我国土壤酸化状况呈现进一步加剧的趋势^[2]。因此,亟需对我国土壤酸化进行有效阻控。

石灰作为传统的酸性土壤改良剂已被广泛使用^[3]。但是,生产石灰的原料石灰岩是不可再生资源,并且石灰被广泛应用于水泥、冶金、造纸、油漆、医药、化妆品等众多工业生产中,农田中大面积使用石灰需大量开采石灰岩,其经济和资源成本是巨大的,并且过量使用石灰会导致土壤板结、烧苗和复酸化等压力^[1-3]。因此,亟需开发新的可替代石灰的酸中和能力强、缓冲能力强、资源丰富且廉价、无二次污染的酸性土壤改良剂。

随着社会经济的发展,肉类食品消耗量逐年迅速增长,其产生的骨废弃物也日益增多,数量庞大的骨头废弃物对环境产生巨大压力^[4]。目前部分骨头被粉碎制备成动物饲料或肥料,但这会导致疾病

的大范围传播,严重危害公共健康和安全,在很多国家现已受到严格限制^[5-7]。因此,动物骨头废弃物处理已成为迫切需要解决的问题,亟需进一步深入开发利用动物骨头来缓解对应压力。

骨头的高温热解可较好地阻止病毒传播,是目前认为的较好处理方式^[6-8]。本研究以猪、牛、羊、鸡骨头为原材料:1)在不同温度(400~1 000 °C)下厌氧热解制备成生物质炭(骨炭),探究热解温度对其产物特性影响及其最佳制备条件;2)以我国南方红黏土、红砂土、砖红壤三种主要典型酸性土壤为研究土壤,并通过土壤 Al 形态变化监测来探究骨炭对我国酸性土壤的改良作用与机制。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

以我国南方三种典型酸性土壤为供试土壤,分别为安徽郎溪(31°3'N, 119°5'E)红黏土、江西鹰潭(28°15'N, 116°51'E)红砂土和广东徐闻(20°34'N,

110°02'E) 砖红壤, 且均为 0~20 cm 的表层土壤, 三个土壤采样点为分别种植油菜、玉米和香蕉的耕地。土样经自然风干后, 研磨并过 2 mm 孔径筛用于培养试验; 取部分土过 0.25 mm 孔径筛, 根据常规方法^[9]测定供试土壤基本性质(表 1)。

1.2 改良剂制备及特性表征方法

骨炭制备: 从市场购买目标骨头, 去除肉, 清洗干净后 60℃ 烘干并粉碎, 过 2 mm 筛子, 装于坩埚中压实盖盖, 放入马弗炉, 以每分钟上升 20℃ 的热解速率上升至目标温度(400、500、600、700、800、900、1 000 ℃) 后保持 2 h, 冷却至室温, 磨细过 1 mm 筛。同时, 于市场购买生石灰作为效果对比。

骨炭特性表征: 采用同步热分析仪(PerkinElmer STA 8000, 美国)对骨头粉进行热重(TGA)分析, 升温速率为 10 ℃·min⁻¹, 升温范围为从室温至 1 000℃, 实验用空气流速为 70 mL·min⁻¹, 在氮气保护条件下冷却。采用 X 射线荧光光谱仪(XRF, Panalytical Axios, 荷兰)对骨炭中无机组分进行定性和定量分析。采用傅立叶红外光谱仪(FTIR, Thermo Scientific Nicolet iS20, 美国)对骨炭官能团进行分析, 扫描光谱范围为 400~4 000 cm⁻¹。采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance, 德国)对骨炭物质组成进行分析。碳、氮含量采用有机元素分析仪(EA, Elementar UNICUBE, 德国)测定。

表 1 供试土壤基本参数

Table 1 Basic parameters of acidic soil

样点 Sites	土壤 Soil	母质 Parent material	pH (1:2.5)	黏粒 Clay/ (g·kg ⁻¹)	粉粒 Silt/ (g·kg ⁻¹)	砂粒 Sand/ (g·kg ⁻¹)	SOM/ (g·kg ⁻¹)	Al ³⁺ / (cmol·kg ⁻¹)	H ⁺ / (cmol·kg ⁻¹)	CEC/ (cmol·kg ⁻¹)
安徽 郎溪 ^①	红黏土 (宣州棕红壤)	第四纪 红黏土	4.38	305	201	494	18.3	4.56	0.24	13.3
江西 鹰潭 ^②	红砂土 (红砂质红壤)	第三纪 红砂岩	4.49	200	169	631	10.1	2.01	0.15	6.49
广东 徐闻 ^③	砖红壤 (徐闻黄砖土)	玄武岩	4.20	694	70	236	24.8	7.85	0.32	10.7

注: SOM, 土壤有机质; CEC, 土壤阳离子交换量; Al³⁺: 土壤交换态铝; H⁺: 土壤交换性氢。Note: SOM, soil organic matter; CEC, cation exchange capacity; Al³⁺, exchangeable Al³⁺; H⁺, exchangeable H⁺. ①Langxi County, Anhui Province, ②Yingtian City, Jiangxi Province, ③Xuwen County, Guangdong Province.

骨炭酸中和能力测定: 基于目前土壤酸化状况, 将骨炭加入 pH=4 的硝酸溶液 ($m_{\text{炭}} : V_{\text{溶液}} = 1 : 5$) 平衡 24 h 后使用 Orion720 pH 计测定其溶液 pH。酸碱滴定曲线由自动滴定仪(T50 Titrator, Mettler Toledo, Urdorf, 瑞士)用 0.4 mol·L⁻¹ HCl 将含有 0.25 g 骨炭的 25 mL 水滴定至 pH=2.0 获得, 以滴定至 pH=2.0 所消耗的 H⁺量作为改良剂碱含量。

1.3 土壤培养实验

1.3.1 不同初始 pH 土壤制备 在添加改良剂培养实验开始前, 先进行一系列的土壤培养实验。使用 Ca(OH)₂ 或 Al₂(SO₄)₃ 将酸性土壤调至不同土壤 pH 梯度^[10-11]: 4.3、4.9、5.5、6.0 和 6.5。在烧杯中放置 8.0 kg 目标土壤, 根据目标土壤 pH 与 Ca(OH)₂ 或 Al₂(SO₄)₃ 添加量的关系曲线添加定量的 Ca(OH)₂

或 Al₂(SO₄)₃ 搅拌混合, 保持 70% 田间持水量的含水量在培养箱中进行一个月的培养实验, 加水培养 2 个月。土壤在培养期间重复进行 3 次加水、风干、粉碎和混合处理。培养完成后风干磨碎过 2 mm 筛用于开展添加改良剂培养实验。

1.3.2 骨炭添加量对安徽红黏土酸度改良实验

称取酸性土壤各 500 g 于塑料杯中, 将骨炭或生石灰(作效果对比)作为改良剂分别按照 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、12.5、15、20、30、40、50 g·kg⁻¹ 的比例添加至安徽红黏土(表 1)中。所有实验采用完全随机化设计, 每种处理重复三次。加水将土壤含水量调节至田间持水量的 70%^[10-11], 于 25℃ 的恒温培养箱中培养 60 d 后将土壤样品风干, 研磨过 1 mm 筛以供土壤性质测定。

1.3.3 土壤初始 pH 对骨炭改良安徽红黏土酸度效果影响实验 分别称取 1.3.1 培养的 pH 为 4.3、4.9、5.5、6.0 和 6.5 的安徽红黏土 500 g 于塑料杯中并添加 $5 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 骨炭培养, 培养过程同 1.3.2。所有实验采用完全随机化设计, 每个处理重复三次。

1.3.4 骨炭对红砂土和砖红壤酸度的改良效果实验 分别称取 500 g 红砂土和砖红壤(表 1)于塑料杯中并添加 $5 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 骨炭培养, 培养过程同 1.3.2。所有实验每种处理重复三次。

1.4 土壤参数测定

土壤 pH 使用 Orion720 pH 计测定 ($m_{\pm} : V_{\text{水}} = 1 : 2.5$)。土壤阳离子交换量 (CEC) : 采用醋酸铵取代法测定 (pH=7.0)^[9]。土壤酸缓冲容量 (pHBC) 通过酸碱滴定法测定^[10]。

土壤 Al 形态: 1) 土壤溶液 Al: 选择部分土壤过 1 mm 筛, 使用去离子水按照土:水=1:2 的比例混合平衡 24 h 后离心提取获得土壤溶液, 采用电耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES, VISTA-MPX, 美国) 测定提取液 Al 含量。2) 土壤固相活性 Al: 使用连续提取的方法对土壤固相活性 Al 进行逐级提取^[12]: 依次使用 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl、 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{CuCl}_2 + 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 和 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4OAc (pH=4.0) 溶液连续提取土壤样品, 分别得到交换态 Al (Al-Ex)、固相有机结合态 Al (Al-Or) 和固相吸附态羟基 Al (Al-Hy), 土壤固相总活性 Al 库 (Al-Reactive) = Al-Ex + Al-Or + Al-Hy。提取液 Al 浓度采用 ICP-AES 检测。

1.5 数据分析

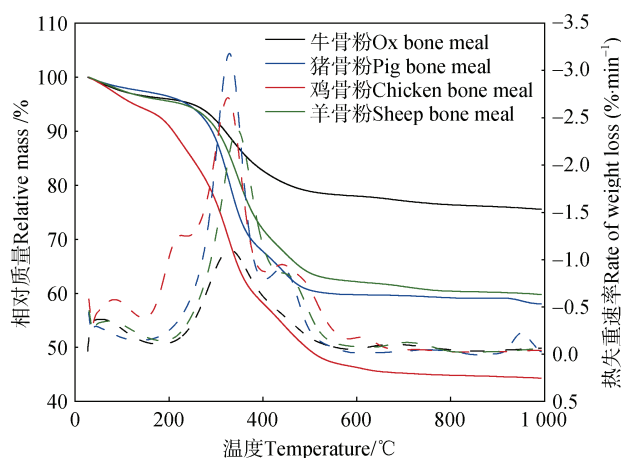
使用 SPSS 22.0 软件进行统计分析。采用方差分析 (ANOVA) 检验不同处理之间差异性, 并使用邓肯多重检测对差异显著性进行检验 ($P < 0.05$)。使用皮尔森 (Pearson) 相关分析方法判断不同参数之间的相关性。

2 结果与讨论

2.1 骨炭材料特征

2.1.1 骨粉的热重特征 四种骨粉热重结果如图 1 所示。可以看出四种骨粉在持续升温的情况下, 呈现出相似的热解特性。失重过程大致分为 4 个阶段; 第一阶段: $0 \sim 200/300^\circ\text{C}$, 缓慢失重, 该阶段主要为水分的流失及油脂、氨基酸等有机物质的损失或

分解。第二阶段: $200/300^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$, 快速失重。骨头中无机物质主要由磷酸钙和羟基磷灰石 (碱式磷酸钙) 组成^[5, 13]。该阶段主要为碳酸盐和磷酸盐的分解, 导致较大损失率, 分解方程式为 $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{\text{高温}} \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$ 。第三阶段: $600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$, 该阶段失重较缓慢, 无明显失重。该阶段主要是内部尚未分解的碳酸盐和磷酸盐等物质进一步分解或结晶。第四阶段: 高于 900°C , 损失率几乎保持不变。这些与之前类似的研究结果^[5-6, 8]一致。可以推断出: 不同温度下制备的骨炭碱含量差异必然很大。



注: 相对质量 = 瞬时质量/初始质量。Note: Relative mass = instantaneous mass/initial mass.

图 1 供试骨粉热重分析 (实线为相对质量, 虚线为热失重速率)

Fig. 1 Thermogravimetric analysis of bone meals (Solid line is relative mass, dashed line is the rate of weight loss)

2.1.2 热解温度对骨炭酸中和能力的影响 由表 2 可以看出, 由动物骨粉高温厌氧热解制备而成的生物质炭具有非常强的酸中和能力。但是, 热解温度对骨炭酸中和能力具有很大影响, 这与其热重数据 (图 1) 对应。鸡和牛骨粉热解温度小于等于 800°C 、猪和羊骨粉热解温度小于等于 900°C 时, 热解温度对骨炭碱含量影响很大, 并且随着热解温度的增加其碱含量大幅度提高。这归因于碳酸盐和羟基磷灰石逐渐分解产生 CaO 等物质。热解温度超过上述温度时四种骨炭酸中和能力基本保持不变, 大约为石灰的 90%。这是因为高于这个“临界”温度时, 碳酸盐和羟基磷灰石等物质分解接近 100%。基于能

源、成本和效果的综合考虑，本研究认为 800℃是鸡和牛骨炭制备的最佳温度，900℃是猪和羊骨炭制备的最佳温度。

2.1.3 骨炭的 XRF 分析 由表 3 可以看出，“临界温度”制备的四种骨炭主要成分是 CaO 和 P₂O₅，同时含有 NaO、MgO 等碱性物质，可消耗大量 H⁺，这是其酸中和能力很强（表 2）的主要原因。五种材料中 CaO 含量由高到低依次为：石灰、羊骨炭、猪骨炭、牛骨炭、鸡骨炭。但与石灰相比，骨炭在改良酸性土壤方面具有更多优点：1) 石灰中 Al₂O₃ 和 SO₃ 含量较高，而骨炭中这些致酸物质含量极低；2) 骨炭碱含量不如石灰那样过高，可避免在农田中使用时产生的烧苗等情况；3) 土壤酸化通常与养分贫瘠同时发生^[2, 4]，骨炭是一种优质的有机磷肥，较好地解决了酸性土壤养分贫瘠问题^[8]；4) 骨炭是一种非常纯净的绿色材料，其重金属等物质含量低于

石灰等岩类材料。

2.1.4 骨炭的 XRD 分析 由 XRD 分析可以看出，四种骨炭的矿物质组成主要为 CaO、CaCO₃（方解石型碳酸钙）和 Ca₅(PO₄)₃(OH)（羟基磷灰石晶体）（图 2），这与表 3 结果一致。鸡骨炭存在少量的冰晶石 Na₃(AlF₆)。这之前类似研究结果^[6-8]一致。Glæsner 等^[7]发现骨粉在 750℃以上时，结晶度增加，在 900℃以上变得非常明显。较高的温度可较好地提高骨炭中磷等物质的稳定性，这样可大大减缓在土壤中的释放速度，进而增强土壤对环境的缓冲能力，并避免短期内土壤磷快速增加而导致污染。

2.1.5 骨炭的 FTIR 分析 由图 3 可以看出，骨炭含有脂肪族醚类（C-O-C）、醇羟基（-OH）、C-H、PO₄³⁻等多种官能团，这之前类似的研究结果^[14-15]一致。这些官能团的存在为吸附固定 Al 和重金属离子提供更多吸附位点，同时也是缓冲 H⁺的重要机制。

表 2 不同温度骨炭添加至酸性溶液后溶液 pH（骨炭：pH4 的硝酸溶液 = 1 : 5）

Table 2 pH of the acidic solution after bone biochars added (Bone biochars: Nitric acid solution of pH4 = 1 : 5)

热解温度 Pyrolysis temperature	鸡骨炭 Chicken bone biochar	牛骨炭 Ox bone biochar	猪骨炭 Pig bone biochar	羊骨炭 Sheep bone biochar	生石灰 Quicklime
400 °C	7.88	6.69	6.48	7.05	
500 °C	9.33	7.08	7.66	8.08	
600 °C	10.00	8.40	9.05	9.18	
700 °C	10.17	9.07	9.63	10.42	12.52
800 °C	11.28	11.16	10.10	10.58	(对比)
900 °C	11.64	11.44	11.10	11.32	
1 000 °C	11.78	11.51	11.00	11.42	

表 3 改良剂 X 射线荧光分析 (XRF) 和碳氮分析 (EA)

Table 3 X-ray fluorescence analysis (XRF) and carbon and nitrogen analysis (EA) of amendments

材料 Materials	XRF 分析, 氧化物模式 XRF analysis, Oxide model/%									EA 分析, 碳氢氮硫模式 EA analysis, CHNS model/%		
	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Fe ₂ O ₃	C	N	H
	牛骨炭 ^① (800℃)	52.59	1.64	2.09	0.04	0.12	0.08	41.14	0.66	0.41	3.73	1.05
猪骨炭 ^② (900℃)	52.83	1.66	2.40	0.16	0.02	—	42.53	0.20	0.06	5.55	1.54	0.76
鸡骨炭 ^③ (800℃)	51.98	3.68	3.46	0.80	0.55	3.97	30.19	0.71	1.31	9.33	2.08	1.08
羊骨炭 ^④ (800℃)	58.26	1.62	2.30	0.06	0.07	0.25	35.19	0.97	0.3	4.31	1.39	0.43
生石灰 ^⑤	68.79	0.57	4.65	0.27	5.47	9.82	2.19	3.96	3.16	—	—	—

①Ox bone biochar, ②Pig bone biochar, ③Chicken bone biochar, ④Sheep bone biochar, ⑤Quicklime.

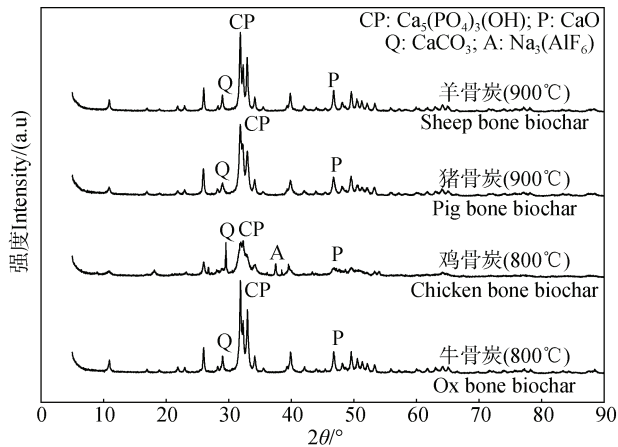


图2 骨炭X射线衍射(XRD)图谱

Fig. 2 X-ray diffraction analysis (XRD) of bone biochars

2.1.6 骨炭酸碱滴定曲线 由图4可以看出,四种骨炭总的碱含量大约为生石灰的90%,与表2结果一致。四种骨炭的酸碱滴定曲线变化趋势相似:在起始时,悬液pH随着 H^+ 的加入呈直线下降趋势;当悬液 $pH < 5.5$ 时,悬液pH降低非常缓慢。石灰酸碱滴定曲线与骨炭表现出完全相反的变化趋势。说明骨炭在 $pH > 5.5$ 时酸缓冲能力非常弱,其对酸的缓冲区间几乎全部集中在 $pH < 5.5$ 。而石灰与之相反,其对酸的缓冲主要集中在加入初期。这是因为石灰中的 CaO 、 $CaCO_3$ 等碱性物质活性很强,短时间内内全部快速发生反应。因此,石灰本质上对酸性土壤

中 H^+ 的缓冲能力很弱,从而导致其后劲不足,停止使用后土壤快速复酸化。而骨炭中的 CaO 、 $CaCO_3$ 、羟基磷灰石等碱性物质在 $pH > 5.5$ 时几乎未发生反应(图4)。碱式磷酸钙不溶于水而溶于酸,仅当体系中有足够的 H^+ 时,才会发生一系列反应,这个过程中会生成 $Ca_3(PO_4)_2$ 和 $CaHPO_4$ 等物质,这些物质混合组成很强的酸缓冲体系。Brod等^[16]在一项对12种土壤的研究中表明,pH是影响骨炭中磷有效性的最大土壤性质, $pH = 6.1$ 为骨炭中磷溶解的截止值。此外,厌氧热解产生的碳膜也会对骨炭中的碱性物质溶解释放起到一定的屏蔽作用。可以看出,骨炭中的碱性物质稳定性远高于石灰,主要以缓冲剂的形式存在,这可以较好地抑制土壤复酸化。

2.2 骨炭对酸性土壤的改良效果与机制

2.2.1 骨炭对红黏土酸度的改良效果 由图5可以看出,骨炭有效降低土壤酸度,并且对红黏土pH的提升效果与其添加量正相关,但并不完全呈直线关系。在 $12 g \cdot kg^{-1}$ 添加量以内时,土壤pH随着四种骨炭添加量的增加大幅度提高。 $12 g \cdot kg^{-1}$ 添加量时,鸡、牛、猪、羊骨炭处理土壤pH分别较对照提高1.67、1.11、1.10、1.27个pH单位。但添加量超过 $12 g \cdot kg^{-1}$ 时,随着骨炭添加量的增加,土壤pH仅缓慢提高。四种骨炭中,鸡骨炭对红黏土酸度改良效果最好,其他三种骨炭无明显差异。骨炭对红

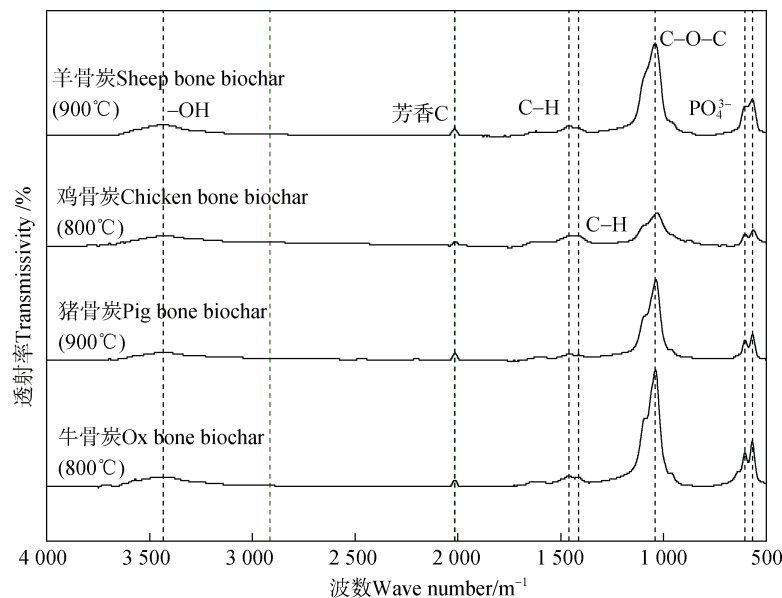


图3 骨炭傅立叶红外光谱(FTIR)图谱

Fig. 3 Fourier infrared spectroscopy (FTIR) analysis of bone biochars

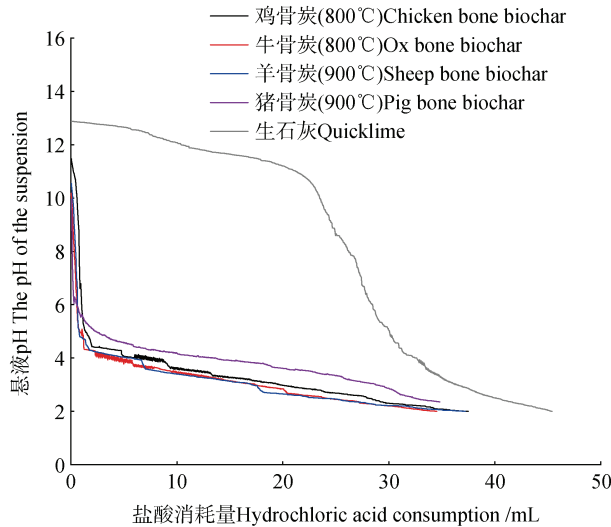


图4 骨炭的酸碱滴定曲线

Fig. 4 Acid-base titration curves of bone biochars

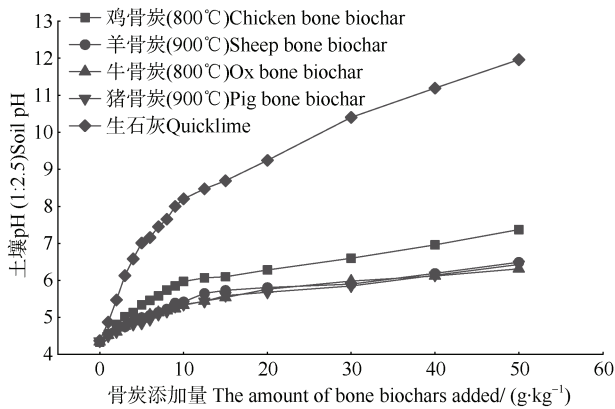


图5 骨炭添加量对安徽红黏土 pH 的影响

Fig. 5 Effects of bone biochars on the pH of red soil from Anhui

黏土酸度的改良效果与石灰效果相差较大，这应该这是由于骨炭碱性物质并未完全释放。一些关于重金属修复的研究^[15, 17]中也发现骨炭可有效提高土壤 pH，与本研究结果一致。一些研究也证实，动物骨粉可提高酸性土壤 pH^[5, 13]，但效果与本实验中经过热解的骨炭相比差较多。

2.2.2 土壤初始 pH 对骨炭改良土壤酸度效果的影响 由图 6 可以看出，骨炭对土壤酸度的改良效果与土壤初始 pH 有非常大的关系。土壤初始 pH=4.3 时，添加 5 g·kg⁻¹ 鸡、牛、猪、羊骨炭处理土壤 pH 分别较对照提高 0.72、0.67、0.54、0.69 个 pH 单位。在土壤初始 pH=6.5 时，四种骨炭处理土壤 pH 与对照已无显著差异 ($P>0.5$)。可以看出，四种骨炭可有效降低初始土壤 pH<6.0 的酸性土壤酸度，并且初

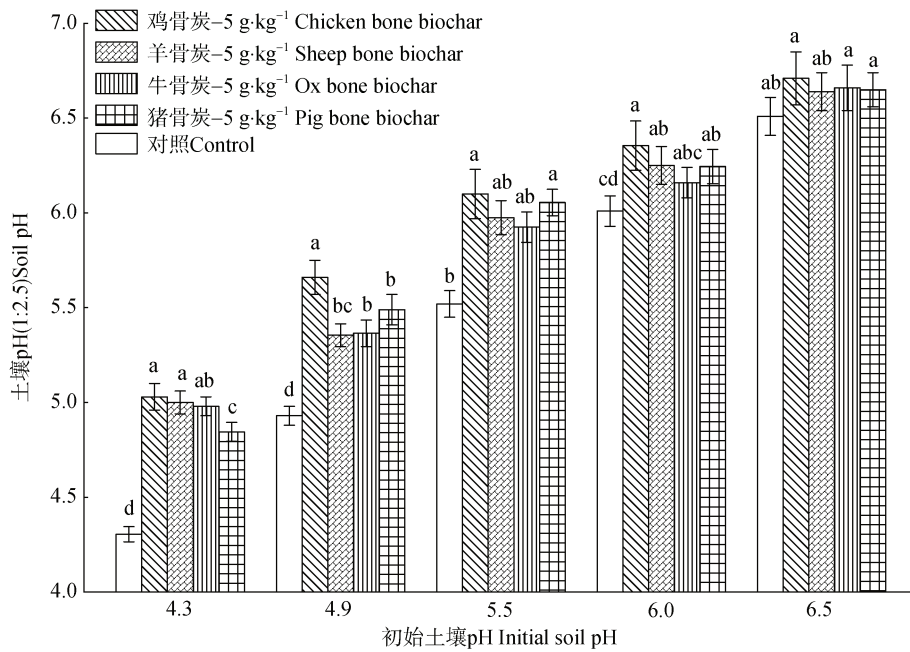
始土壤 pH 越低，土壤 pH 提升幅度越大。这与图 4 的结果相符，也解释了图 5 的结果。同时进一步证实了骨炭中的碱性物质主要以缓冲物质的形式存在；骨炭中碱性物质的释放是随着土壤 pH 降低不断增加的，而不是像石灰那样短期内全部快速释放。这可大幅度提高土壤的酸缓冲能力，这是石灰等无机改良剂所不具备的特征。四种骨炭中，鸡骨炭对不同初始 pH 酸性土壤酸度改良效果最好，其他三种骨炭无显著差异 ($P>0.5$)。

2.2.3 骨炭对不同类型酸性土壤的改良作用 由图 7 可以看出，添加 5 g·kg⁻¹ 牛、羊、猪、鸡骨炭、石灰后，江西红砂土 pH 分别较对照提高 0.44、0.59、0.66、0.68、2.23 个 pH 单位，广东砖红壤 pH 分别较对照提高 0.94、0.91、0.92、1.13、2.40 个 pH 单位。可以看出牛、羊、猪、鸡骨炭可有效降低红砂土和砖红壤酸度 ($P<0.05$)。四种骨炭对广东砖红壤酸度的改良效果最好，其次为江西红砂土。这进一步验证了图 6 的结果与结论。四种骨炭中，鸡骨炭在三种土壤中均表现出对土壤酸度更佳的改良效果，其他三种骨炭之间无明显差异。

2.2.4 骨炭对酸性土壤 CEC 和 pHBC 的影响 由表 4 可以看出，安徽红黏土中添加 5 g·kg⁻¹ 四种骨炭可显著 ($P<0.05$) 提高土壤 CEC 和 pHBC。土壤 CEC 的提高主要归因于土壤 pH (图 6, 图 7) 和有机官能团数量的增加 (图 3)。随着土壤溶液中 H⁺ 浓度的降低，土壤羟基、羧基等官能团发生去质子化作用，从而导致土壤表面负电荷增加^[18]；骨炭所携带的大量有机官能团也为土壤提供更多的负电荷及吸附位点^[19-20]。土壤 CEC 的提高可更好地保持养分以及吸附固定更多的 Al³⁺、Pb²⁺ 等毒性金属离子，这对于缓解酸性土壤 Al 等金属元素毒害以及养分贫瘠具有多重功效，可有效提高农作物产量、品质及养分利用效率^[7, 16, 19]，并减少化肥的使用。添加骨炭后土壤 pHBC 的提高主要归因于碱式磷酸钙、有机官能团等物质组成的“一整套”缓冲体系，从而大幅度增强土壤的缓冲能力。该结果与秸秆等有机物料制备的生物质炭一致^[12, 15, 20]。

2.3 骨炭对酸性土壤铝形态的影响

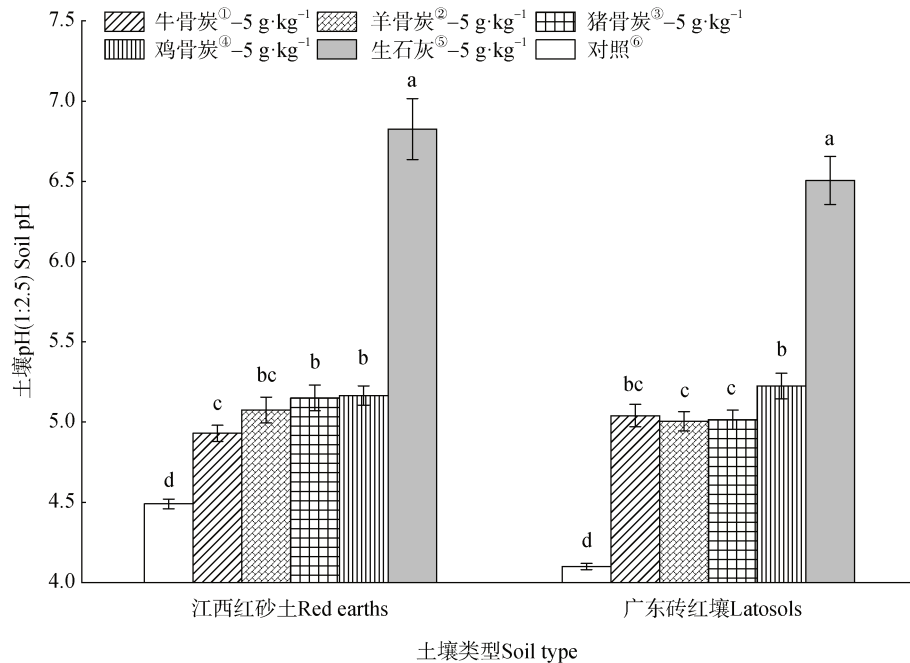
选择安徽红黏土添加 5 g·kg⁻¹ 骨炭处理土壤作为研究对象。由表 5 可以看出，猪骨炭、鸡骨炭、羊骨炭、牛骨炭和石灰处理土壤溶液 Al 分别较对照



注：对照是不同初始 pH 土壤，不同字母表示相同初始 pH 不同处理之间差异显著 ($P < 0.05$)。Note: The control is soil with different initial pH, different letters indicate the significant difference ($P < 0.05$) of different treatments within the group.

图 6 土壤初始 pH 对骨炭改良酸性土壤酸度效果的影响

Fig. 6 Effects of initial soil pH on improvement effect of bone biochars for acidic soil acidity



注：对照是不同类型酸性土壤，不同字母表示相同土壤不同处理之间的差异显著 ($P < 0.05$)。Note: The control is different types of acidic soil, different letters indicate the significant difference ($P < 0.05$) of different treatments within the group. ①Ox bone biochar (800℃), ②Sheep bone biochar (900℃), ③Pig bone biochar (900℃), ④Chicken bone biochar (800℃), ⑤Quicklime, ⑥Control group.

图 7 骨炭对不同类型酸性土壤的改良作用

Fig. 7 Effects of adding bone biochars on the acidity of different acidic soils

表 4 添加 5 g·kg⁻¹ 骨炭对安徽红黏土 CEC 和 pHBC 的影响

Table 4 Effects of adding 5 g·kg⁻¹ bone biochars on CEC and pHBC of red soil from Anhui

处理 Treatment	CEC/ (cmol·kg ⁻¹)	pHBC/ (mmol·kg ⁻¹ ·pH ⁻¹)
空白对照 ^①	13.5c	21.3b
猪骨炭 ^② (900℃)	16.2b	24.5a
牛骨炭 ^③ (800℃)	16.7b	25.6a
羊骨炭 ^④ (900℃)	17.1b	24.9a
鸡骨炭 ^⑤ (800℃)	17.6b	26.1a
生石灰 ^⑥	20.5a	22.7ab

注：CEC，土壤阳离子交换量；pHBC，土壤酸缓冲容量；同列不同字母表示不同处理之间的显著差异 ($P<0.05$)。Note: CEC, cation exchange capacity; pHBC, acid buffer capacity; Different letters indicate the significant difference ($P<0.05$) of different treatments within the group. ①Control group, ②Pig bone biochar, ③Ox bone biochar, ④Sheep bone biochar, ⑤Chicken bone biochar, ⑥Quicklime.

降低了 31%、32%、47%、41%、80%。说明骨炭可非常有效地降低酸性土壤溶液 Al 浓度 ($P<0.05$)。

同样的，Al-Ex 分别较对照降低了 75%、81%、64%、67%、99%，Al-Hy 分别较对照增加了 236%、212%、215%、218%、408%，总活性 Al 分别较对照降低了 29%、37%、22%、25%、40%。说明添加骨炭后导致土壤活性 Al 向羟基态 Al 转化，这主要是由于土壤 pH 的增加促进了 Al³⁺的水解和土壤矿物对羟基 Al 的吸附。Zhao 等^[12]和 Li 等^[21]报道了在酸性土壤中施用作物秸秆炭或碱渣后，黏土矿物表面也形成和保留大量的羟基 Al 聚合物，本研究结果与其相似。添加骨炭后土壤固相总活性 Al 含量显著降低 ($P<0.05$)，说明添加骨炭导致部分活性 Al 变成更加稳定的固相 Al (晶态 Al (OH)₃ 等)，这可能是由于土壤 pH 的大幅度提升导致非晶态 Al (OH)₃ 转化成晶态 Al (OH)₃^[11, 19]。添加四种骨炭后，Al-Or 含量较对照无显著变化 ($P>0.05$)，这应该归因于土壤 pH 的大幅度降低导致固相有机结合态 Al 转化为羟基态 Al 或者更稳定的 Al，该观点从石灰处理结果可得到验证。此外，添加有机物料后土壤溶液水溶态有机质的增加也会导致土壤液相有机结合态 Al 增加^[12, 20]，这也会进一步降低土壤溶液 Al 毒性。

表 5 添加 5 g·kg⁻¹ 骨炭对安徽红黏土铝形态的影响

Table 5 Effects of adding 5 g·kg⁻¹ bone biochars on Al species of red soil from Anhui

处理 Treatment	土壤溶液 Al	土壤固相铝 The Al in soil solid phase			
	Soil solution Al/ (μg·L ⁻¹)	Al-Ex/ (mg·kg ⁻¹)	Al-Or/ (mg·kg ⁻¹)	Al-Hy/ (mg·kg ⁻¹)	Al-Reactive/ (mg·kg ⁻¹)
空白对照 ^①	590a	270.4a	87.3a	40.1c	397.8a
猪骨炭 ^② (900℃) - 5 g·kg ⁻¹	409b	67.9bc	79.6a	134.8b	282.2bc
鸡骨炭 ^③ (800℃) - 5 g·kg ⁻¹	406b	50.1c	76.5a	125.0b	251.6c
羊骨炭 ^④ (900℃) - 5 g·kg ⁻¹	311c	98.1b	86.7a	126.4b	311.2b
牛骨炭 ^⑤ (800℃) - 5 g·kg ⁻¹	350bc	90.4b	82.2a	127.5b	300.1b
生石灰 ^⑥ - 5 g·kg ⁻¹	120d	0.8d	35.5b	203.8a	240.0c

注：Al-Ex，交换态 Al；Al-Or，有机结合态 Al；Al-Hy，羟基态 Al；土壤固相总活性 Al 库 (Al-Reactive) = Al-Ex + Al-Or + Al-Hy^[12]。同列不同字母表示组内不同处理之间的差异显著 ($P<0.05$)。Note: Al-Ex, soil exchangeable Al; Al-Or, organically bound Al; Al-Hy, sorbed hydroxyl Al; The reactive Al pool in the soil (Al-Reactive) = Al-Ex+Al-Or+Al-Hy^[12]. Different letters indicate the significant difference ($P<0.05$) of different treatments within the group. ①Control group, ②Pig bone biochar, ③Chicken bone biochar, ④Sheep bone biochar, ⑤Ox bone biochar, ⑥Quicklime.

骨炭中大量的磷酸盐也可通过形成磷酸铝沉淀来固定土壤溶液中的铝离子。Betts 等^[14]发现牛骨炭在溶液体系 pH 为弱酸性条件下强烈吸附金属元素；在较酸性条件下溶解并为金属元素沉淀提供磷酸盐

源，此时沉淀成为体系重金属活性降低的主要机制。这与本研究中酸碱滴定结果 (图 4) 相符。也有研究发现，骨粉中碱式磷酸钙中的钙离子可与多种金属离子通过发生离子交换反应代替，形成对应金属离子的

M 磷灰石 (M 代表取代钙离子的金属离子) [17]。

3 结 论

综合效果及成本等多方面因素,本研究认为:800℃是制备鸡骨炭和牛骨炭的最佳温度,900℃是制备猪骨炭和羊骨炭的最佳温度。此温度下制备的骨炭酸中和能力达到接近石灰的较高水平,含量丰富且较稳定的CaO、CaCO₃和Ca₅(PO₄)₃(OH)等碱性物质组成强大的酸缓冲系统。这导致其具有较好的改良酸性土壤和抑制土壤复酸化的作用。此温度下制备的骨炭效果好,适用于红黏土、红砂土、砖红壤等不同类型酸性土壤,是一种兼具无机和有机改良剂特性、较石灰更优质的酸性土壤改良剂,也是一种优质的有机磷肥,可有效缓解石灰资源短缺压力并降低改良成本;同时也可减少磷肥的使用并缓解未来磷肥资源短缺所导致的压力。

参考文献 (References)

- [1] Xu R K. Research progresses in soil acidification and its control[J]. *Soils*, 2015, 47 (2): 238—244. [徐仁扣. 土壤酸化及其调控研究进展[J]. *土壤*, 2015, 47 (2): 238—244.]
- [2] Zhang F S. Status and impact of soil acidification in farmland in China[J]. *Democracy and Science*, 2016, 17 (6): 26—27. [张福锁. 我国农田土壤酸化现状及影响[J]. *民主与科学*, 2016, 17 (6): 26—27.]
- [3] Xu R K. Repair principle and technology of acidified red soil [M]. Beijing: Science Press, 2013. [徐仁扣. 酸化红壤的修复原理与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2013.]
- [4] China report hall. 2022-2027 China special animal bone products industry research and investment prospects of investigation and study analysis report [OL]. 2023. <https://m.chinabgao.com/report/9655590.html>. [中国报告大厅. 2022-2027 年中国动物骨类制品行业专项调研及投资前景调查研究分析报告[OL]. 2023. <https://m.chinabgao.com/report/9655590.html>.]
- [5] Parhat R, Yang X J, Mourboul A, et al. Reviews on chemical composition and biological activity of 4 types of animal bone[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2020, 36 (5): 337—346. [帕尔哈提·柔孜, 杨晓君, 木合布力·阿布力孜, 等. 4 种动物骨骼的化学成分与生物活性研究进展[J]. *现代食品科技*, 2020, 36 (5): 337—346.]
- [6] Park J H, Cho J S, Ok Y S, et al. Competitive adsorption and selectivity sequence of heavy metals by chicken bone-derived biochar: Batch and column experiment[J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 2015, 50 (11): 1194—1204.
- [7] Glæsner N, Hansen H C B, Hu Y F, et al. Low crystalline apatite in bone char produced at low temperature ameliorates phosphorus-deficient soils[J]. *Chemosphere*, 2019, 223: 723—730.
- [8] Liu Y Z, Fan R D, Liu S Y, et al. Oxalic acid activated bone meal for immobilization of Pb and Cd contaminated soils[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29 (24): 36281—36294.
- [9] Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000. [鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.]
- [10] Xu R K, Zhao A Z, Yuan J H, et al. pH buffering capacity of acid soils from tropical and subtropical regions of China as influenced by incorporation of crop straw biochars[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2012, 12 (4): 494—502.
- [11] Lai H W, Ni N, Shi R Y, et al. Contrasting effects of biochar and Ca (OH)₂ on alleviating plant aluminum toxicity during soil acidification: A simulation study[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2023, 60 (4): 1017—1025. [来宏伟, 倪妮, 时仁勇, 等. 生物质炭和 Ca (OH)₂ 缓解土壤酸化过程中植物铝毒性的模拟对比研究[J]. *土壤学报*, 2023, 60 (4): 1017—1025.]
- [12] Zhao W R, Li J Y, Deng K Y, et al. Effects of crop straw biochars on aluminum species in soil solution as related with the growth and yield of canola (*Brassica napus* L.) in an acidic Ultisol under field condition[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27 (24): 30178—30189.
- [13] Ji Y N, Luan R Y, Wang N, et al. Effect of bovine bone meal on immobilization remediation and fertility of Cd contaminated soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39 (5): 1645—1654. [纪艺凝, 栾润宇, 王农, 等. 牛骨粉对 Cd 污染土壤修复效应和土壤肥力的影响[J]. *环境科学学报*, 2019, 39 (5): 1645—1654.]
- [14] Betts A R, Chen N, Hamilton J G, et al. Rates and mechanisms of Zn²⁺ adsorption on a meat and bonemeal biochar[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47 (24): 14350—14357.
- [15] Ahmad M, Lee S S, Yang J E, et al. Effects of soil dilution and amendments (mussel shell, cow bone, and biochar) on Pb availability and phytotoxicity in military shooting range soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 79: 225—231.
- [16] Brod E, Øgaard A F, Hansen E, et al. Waste products as

- alternative phosphorus fertilisers part I: Inorganic P species affect fertilisation effects depending on soil pH[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2015, 103 (2): 167—185.
- [17] Zheng X K, Zou M Y, Zhang B W, et al. Remediation of Cd-, Pb-, Cu-, and Zn-contaminated soil using cow bone meal and oyster shell meal[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 229: 113073.
- [18] Yang C D, Liu J J, Lu S G. Experimental study on electrochemical characteristics of acid soil amended by biochar[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2023, 60 (3): 815—823. [杨彩迪, 刘静静, 卢升高. 生物质炭改良酸性土壤的电化学特性研究[J]. *土壤学报*, 2023, 60(3): 815—823.]
- [19] Shi R Y, Li J Y, Jiang J, et al. Incorporation of corn straw biochar inhibited the re-acidification of four acidic soils derived from different parent materials[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25 (10): 9662—9672.
- [20] Fang J, Jin L, Cheng L L, et al. Advancement in research on stability of biochar in the environment[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2019, 56 (5): 1034—1047. [方婧, 金亮, 程磊磊, 等. 环境中生物质炭稳定性研究进展[J]. *土壤学报*, 2019, 56 (5): 1034—1047.]
- [21] Li J Y, Wang N, Xu R K, et al. Potential of industrial byproducts in ameliorating acidity and aluminum toxicity of soils under tea plantation[J]. *Pedosphere*, 2010, 20 (5): 645—654.

(责任编辑：陈荣府)